

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 L 33/02

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 J 9/06

C 08 J 9/14

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 28 22 885 A 1

⑩

Offenlegungsschrift 28 22 885

⑪

Aktenzeichen:

P 28 22 885.5

⑫

Anmeldetag:

26. 5. 78

⑬

Offenlegungstag:

29. 11. 79

⑭

Unionspriorität:

⑮ ⑯ ⑰

⑱

Bezeichnung:

Polyacryl- oder Polymethacrylimid-Schaumstoffprodukte und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑲

Zusatz zu:

P 27 26 260.8

⑳

Anmelder:

Röhm GmbH, 6100 Darmstadt

㉑

Erfinder:

Pip, Wolfgang, 6100 Darmstadt; Winter, Klaus, Ing.(grad.),
6104 Seeheim

DE 28 22 885 A 1

"Polyacryl- oder Polymethacrylimid-Schaumstoffprodukte
und Verfahren zu ihrer Herstellung"

Patentansprüche

1. Schaumstoffprodukt, enthaltend einen Polyacryl- oder Polymethacrylimid-Schaumstoff, hergestellt aus einem schäumbaren Polymerisat aus mindestens 20 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, 0,01 bis 5 Gew.-% eines Metallsalzes der Acryl- und/oder Methacrylsäure und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren ungesättigten Monomeren mit einem Gehalt an einem mit dem Polymerisat verträglichen Treibmittel, durch Erhitzen auf 170 bis 250°C bis zur Bildung eines Schaumstoffes, gemäß Patentanmeldung P 27 26 260.8,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Schaumstoffprodukt wenigstens eine Schicht des genannten Schaumstoffes und wenigstens eine Schicht aus einem faserverstärkten Kunststoff enthält.

2. Schaumstoffprodukt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus dem faserverstärkten Kunststoff aus einem Prepreg gebildet ist.
3. Schaumstoffprodukt nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Kernschicht aus dem Schaumstoff und beiderseits davon zwei Deckschichten aus faserverstärktem Kunststoff enthält.

009848/0272

ORIGINAL INSPECTED

- 2 -

BEST AVAILABLE COPY

(4.) Verfahren zur Herstellung von Polyacrylimid- oder Polymethacrylimid-Schaumstoffprodukten durch

- (1) radikalische Polymerisation eines aus mindestens 20 Gew.-% Acryl- und/oder Methacrylsäure, 0,01 bis 5 Gew.-% eines Metallsalzes der Acryl- und/oder Methacrylsäure und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren ungesättigten Monomeren und einem mit dem Monomerengemisch verträglichen Treibmittel und einem radikalbildenden Initiator bestehenden Monomeren-gemisches,
- (2) Erhitzen des Polymerisats auf Temperaturen von 170 bis 250°C bis zur Bildung eines Schaumstoffes ge-mäß Patentanmeldung P 27.26.260.8,

dadurch gekennzeichnet,

daß man

- (3) auf einer Schicht des gemäß (1) und (2) erhaltenen Schaumstoffes wenigstens eine Schicht aus einem härt-baren, faserverstärkten Kunststoff (Prepreg) aushärtet.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung des faserverstärkten Kunststoffes bei einer Temperatur von mindestens 140°C durchgeführt wird.
 6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekenn-zeichnet, daß die Härtung des faserverstärkten Kunst-stoffes unter einem Preßdruck von mindestens 1 N/mm² durchgeführt wird.

909848/0271

BEST AVAILABLE COPY

Gegenstand der Hauptanmeldung P 27 26 260.8 ist ein schäumbares Polymerisat aus

- A) einem Mischpolymerisat aus mindestens 20 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure, 0,01 bis 5 Gew.-% Einheiten eines Metallsalzes der Acryl- und/oder Methacrylsäure und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren ungesättigten Monomeren,
- B) einem mit dem Mischpolymerisat (A) verträglichen Treibmittel.

Durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen 170 und 250°C wird das Polymerisat in einen Polyacrylimid- oder Polymethacrylimid-Schaumstoff umgewandelt.

Durch das beschriebene Verfahren werden Imid-Schaumstoffe mit verbesserten Eigenschaften erhalten. Herkömmliche Polyacryl- oder Polymethacrylimid-Schaumstoffe weisen zwar im Vergleich zu anderen Schaumstoffen bereits eine hohe Druck- und Temperaturbeständigkeit auf. Für die Herstellung von Schichtwerkstoffen mit wenigstens einer Schicht aus einem Imid-Schaumstoff und wenigstens einer Schicht aus faserverstärktem Kunststoff haben sich die bekannten Imid-Schaumstoffe jedoch nicht als geeignet erwiesen, wenn die Schicht aus faserverstärktem Kunststoff aus einem sogenannten Prepreg hergestellt wird. Darunter werden Matten aus Glasfasern oder anderen Verstärkungsfasern und einem härtbaren Kunststoff auf Basis ungesättigter Polyester (UP) oder Epoxidharzen verstanden. Sie können ohne weitere Zusätze bei hoher Temperatur unter Druck geformt und gehärtet werden. Zu ihrer Aushärtung

sind entweder hohe Temperaturen und hohe Pressdrucke bei kurzen Presszeiten oder hohe Temperaturen und lange Presszeiten bei niedrigem Pressdruck oder lange Presszeiten und hoher Druck bei mäßigen Temperaturen erforderlich. Herkömmliche Imid-Schaumstoffe sind diesen Belastungen in keinem Fall gewachsen. Beim Aufheben des Pressdruckes beult der Schichtwerkstoff aus.

Die gemäß der Hauptanmeldung hergestellten Polyacryl- oder Polymethacrylimid-Schaumstoffe weisen eine in solchem Maße erhöhte Druck- und Temperaturbeständigkeit auf, daß sie ohne die beschriebenen Nachteile mit Prepregs zu Schichtwerkstoffen verarbeitet werden können.

Gegenstand der Erfindung sind daher die in den Ansprüchen 1 bis 3 gekennzeichneten Schaumstoffprodukte, sowie das in den Ansprüchen 4 bis 6 gekennzeichnete Verfahren zu ihrer Herstellung.

Als Metallsalze kommen z.B. die Acrylate und/oder Methacrylate des Mg^{2+} , Zr^{4+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , TiO^{2+} und/oder Pb^{2+} in Betracht. Besonders bevorzugt sind die Mg^{2+} -, TiO^{2+} -, Zr^{4+} -, Cr^{3+} - und Zn^{2+} -Salze.

Für die Herstellung von Schichtwerkstoffen im Sinne der Erfindung werden die durch Erhitzen auf 170 bis 250° erzeugten Schaumstoffe zweckmäßig zu ebenen Tafeln von beispielsweise 5 bis 50 mm Dicke geschnitten und wenigstens auf einer Seite, vorzugsweise auf beiden Seiten mit faserverstärktem Kunststoff beschichtet.

Der faserverstärkte Kunststoff bildet in der Regel eine ebene Schicht von 0,5 bis 5 mm Dicke. Als Verstärkungsfasern enthält er vorzugsweise Mineralfasern, insbesondere Glasfasern, für hoch beanspruchte Schichtwerkstoffe auch Graphitfasern. Es werden aber auch Synthesefasern aus Polyamid oder Polyester sowie Kombinationen verschiedener Faserarten verwendet. Die Fasern können in dem Kunststoff gleichmäßig verteilt vorliegen. Vorzugsweise bilden sie Stränge, Gewebe oder Vliese. Der Hauptteil der Fasern kann zur Aufnahme hoher Belastungen in einer Vorzugsrichtung angeordnet sein. Der Faseranteil liegt im allgemeinen zwischen 20 und 80 Gew.-%, wobei der untere Bereich von 20 bis 50 Gew.-% für allgemeine technische Verwendungen und der obere Bereich von 50 bis 80 % bevorzugt für den Flugzeugbau in Betracht kommt (jeweils auf das Gesamtgewicht des faserverstärkten Kunststoffes bezogen).

Zum übrigen Teil bestehen die Prepregs aus einem Duroplasten, der ohne weitere Zusätze bei hoher Temperatur härtet. Die in Prepregs gebräuchlichen Duroplaste sind dem Fachmann im einzelnen bekannt und bedürfen hier keiner genaueren Beschreibung. Überwiegend werden ungesättigte Polyesterharze und härtbare Epoxidharze verwendet.

Typische Härtingsbedingungen, unter denen im Sinne der Erfindung Schichtwerkstoffe hergestellt werden können, sind in der folgenden Tabelle angegeben:

PMI-Schaumstoff Dichte in kg/m ³	Prepreg Harzart	Härtungstemp.	Preßzeit min.	Preßdruck N/mm ²
95	UP	145	3	1,5
110	Epoxid	120	60	1,5
110	Epoxid	125	30	0,3
		175	60	0,3

909848/0272

In der Regel wird bei der Aushärtung der Schicht aus dem faserverstärkten Kunststoff eine Temperatur von 140° und/oder ein Pressdruck von 1 N/mm^2 erreicht oder überschritten. Unter diesen Bedingungen sind Prepregs in solchem Maße plastisch, daß sich das duroplastische Harz in einer erhitzten Presse zu einer gleichförmigen Schicht verteilt oder sich der Gestalt des verwendeten Presswerkzeugs anpaßt. Das erzeugte Formteil kann aus der Presse oder dem Werkzeug heiß entnommen werden, ohne daß es sich ausbeult. Dadurch sind wesentlich kürzere Taktzeiten erreichbar, als wenn die Presse vor der Entnahme des Formteils abgekühlt werden muß. Dies ist bei herkömmlichen Imid-Schaumstoffen erforderlich, da sie sich beim Öffnen der Presse bei hoher Temperatur ausdehnen.

Beispiel 1

A) Herstellung eines Imid-Schaumstoffes der Dichte 95 kg/m^3

2700 Gew.-Teile eines äquimolaren Gemisches aus Methacrylsäure und Methacrylnitril werden mit 165 Gew.-Teilen Propanol-2, 70 Gew.-Teilen tert. Butanol, 18 Gew.-Teilen Chrom(III)-dimethacrylat-hydroxid, 2,7 Gew.-Teilen tert.-Butylperpivalat und 1,35 Gew.-Teilen Dibenzoylperoxid versetzt und in einer 1 cm dicken Schicht zwischen zwei Glasplatten mit am Rand umlaufender Dichtungsschnur 48 Stunden bei 40°C und 2 Stunden bei 100°C polymerisiert.

Die erhaltene Polymerisatplatte wird 2 Stunden auf 215°C erhitzt und ergibt einen Schaumstoff mit einer Dichte von 95 kg/m^3 .

B) Herstellung eines Schichtwerkstoffes

Eine 8 mm dicke Platte aus dem gemäß (A) hergestellten Hartschaumstoff. im Format 300 x 200 mm wird auf ihren Oberflächen mit glasfaserhaltigen Prepregzuschnitten auf Basis von ungesättigtem Polyesterharz (Hersteller: Fa. Menzolit, Typ SPP 30 R) belegt und in ein zweiteiliges Stahlwerkzeug mit Oberflächentemperatur von 145°C eingebracht. Das Werkzeug wird mit Hilfe einer hydraulischen Presse geschlossen. Der spezifische Pressdruck beträgt $p = 1,5 \text{ N/mm}^2$. Nach 3 min wird die Presse geöffnet, das GFK-ummantelte Formteil wird heiß entnommen und an Raumtemperatur abgekühlt. Das Formteil ist verzugsfrei, frei von Rückstellungen, hat eine glatte Oberfläche und eine Dicke, die der Werkzeughöhlung entspricht.

Beispiel 2

A) Herstellung eines Imid-Schaumstoffes der Dichte 110 kg/m^3

Eine wie im Beispiel 1 (A) hergestellte Polymerisatplatte wird 2 Stunden auf 206°C erhitzt und schäumt dabei zu einem Hartschaumstoff mit einer Dichte von 110 kg/m^3 auf.

B) Herstellung eines Schichtwerkstoffes

Eine Tafel aus dem gemäß (A) hergestellten Schaumstoffes von 8 mm Dicke im Format 300 x 300 mm, wird beidseitig mit einem glasfaserhaltigen Epoxidharzstrukturprepreg (Fibredux 916 G, Hersteller: Ciba-Geigy) belegt und zwischen beheizten Pressplatten bei einer Temperatur von 120°C mit einem spezifischen Pressdruck von $p = 1,5 \text{ N/mm}^2$ gepresst. Nach einer Härtezeit von 1 h wird der Kernverbund heiß entnommen. Der Werkstoff hat unter den Pressbedingungen keine Stauchung erfahren.

Beispiel 3

Herstellung eines Schichtwerkstoffes unter Verwendung des gemäß Beispiel 2 (A) hergestellten Imid-Schaumstoffes.

Eine Hartschaumstofftafel von 8 mm Dicke mit einem Raumgewicht $R = 110 \text{ kg/m}^3$ mit einem Format von 300 x 300 mm wird beidseitig mit einem hochtemperaturbeständigen glasfaserhaltigen Epoxidharzprepreg (Fibredux 918 G, Hersteller: Ciba-Geigy) belegt. Ausgehärtet wird zwischen heißen Pressplatten in dem Härtezyklus 30 min bei 125°C und 60 min bei 175°C unter einem Pressdruck von $0,3 \text{ N/mm}^2$. Der Kernverbund wird heiß der Presse entnommen und an Raumtemperatur abgekühlt. Der Kernwerkstoff hat unter den Pressbedingungen keine Stauchung erfahren.

809848/0272

BEST AVAILABLE COPY